

Вольт-фарадные характеристики системы электролит—*n*-InN и электронные состояния на границе раздела

© М.Э. Рудинский, А.А. Гуткин[¶], П.Н. Брунков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 30 декабря 2009 г. Принята к печати 13 января 2010 г.)

Измерены зависимости дифференциальной емкости системы вырожденный *n*-InN—электролит от напряжения смещения при частоте зондирующего напряжения 300 Гц. Количественный анализ этих характеристик проведен на основе одномерной модели структуры металл—диэлектрик—полупроводник в области напряжений смещения вблизи напряжения плоских зон и обеднения. Показано, что на величину емкости в этой области напряжений влияют электронные состояния на границе раздела. Оценены плотность и распределение по энергии этих состояний. Вид зависимости емкости от напряжения в области аккумуляции также свидетельствует о существовании состояний на границе раздела, энергия которых на несколько десятых эВ превышает энергию дна зоны проводимости. Плотность этих состояний растет с увеличением энергии.

Известно, что на поверхности InN образуется узкий квантово-размерный слой, обогащенный электронами, которые компенсируют поле положительно заряженных поверхностных состояний. В связи с этим одним из распространенных методов излучения объемных свойств тонких пленок этого материала является исследование вольт-фарадных характеристик системы электролит—InN (см., например, [1]). Однако при этом не учитывается возможность влияния на емкость системы состояний на границе раздела, энергетические уровни которых лежат ниже уровня Ферми при нулевом напряжении смещения. Цель настоящей работы заключалась в обнаружении таких состояний и оценке их роли и параметров.

Образцы для исследования представляли собой слой *n*-InN с поверхностью (0001), выращенные методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией на подложке из Al₂O₃, покрытой буферным слоем GaN [2]. Толщина слоев InN находилась в пределах 1.0–1.5 мкм, а концентрация электронов в них составляла $n = (2-3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Рельеф поверхности образца, полученный в атомно-силовом микроскопе, представлен на рис. 1, а. Шероховатость различных участков пластины характеризовалась среднеквадратичным отклонением в пределах от 6 до 11 нм.

Измерения вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик системы электролит—*n*-InN проводились при комнатной температуре на емкостном профилометре PN4200 фирмы „Polaron Equipment Ltd“. Зондирующее напряжение, используемое для определения дифференциальной емкости, имело частоту 300 Гц и амплитуду не выше 50 мВ. Величины емкости, определяемые из измерений комплексной проводимости с использованием параллельной, последовательной и трехэлементной модели исследуемой электрической цепи, в приведенной далее области измерений были близкими. В качестве электролита применялся 0.2 М водный раствор NaOH,

в который добавлялся трилон В (0.8 г NaOH и 3.72 г трилона В на 100 г воды).

Вольт-амперная характеристика $I(V)$ системы, измеренная непосредственно при первом включении напряжения, характеризовалась относительно высокими токами при анодных напряжениях на полупроводнике до $V = +0.8 \text{ В}$ (напряжение отсчитывается относительно потенциала насыщенного каломельного электрода), которые со временем уменьшались вследствие образования на поверхности *n*-InN тонкого слоя окисла [3] (рис. 2). Такое поведение активной проводимости системы затрудняло определение ее дифференциальной емкости. Поэтому перед измерениями вольт-фарадных характеристик процедура измерений вольт-амперной характеристики до анодных напряжений $+(1.0-1.2) \text{ В}$ повторялась несколько раз в течение нескольких минут, что приводило к значительному уменьшению токов (рис. 2). Рельеф поверхности образца после этих процедур оставался практически неизменным (рис. 1, б).

Измерения вольт-фарадных характеристик, проводимые после этого до анодных напряжений $+0.8 \text{ В}$, не вносили значительных изменений в характеристики системы в процессе измерений. Остаточное напряжение в системе было $\sim 0.1 \text{ В}$.

Типичный вид полученных зависимостей дифференциальной емкости исследуемой системы от напряжения смещения представлен на рис. 3. Заметное, практически линейное возрастание емкости с увеличением отрицательного потенциала на полупроводнике, т. е. с увеличением степени аккумуляции основных носителей в приповерхностном слое, не согласуется с ожидаемым поведением емкости идеальной системы полупроводник—электролит [4], которая подобна структуре металл—диэлектрик—полупроводник [5]. Такое поведение вольт-фарадной характеристики может быть связано с большой плотностью поверхностных состояний с энергией выше уровня Ферми при нулевом смещении и

[¶] E-mail: agut@defect.ioffe.ru

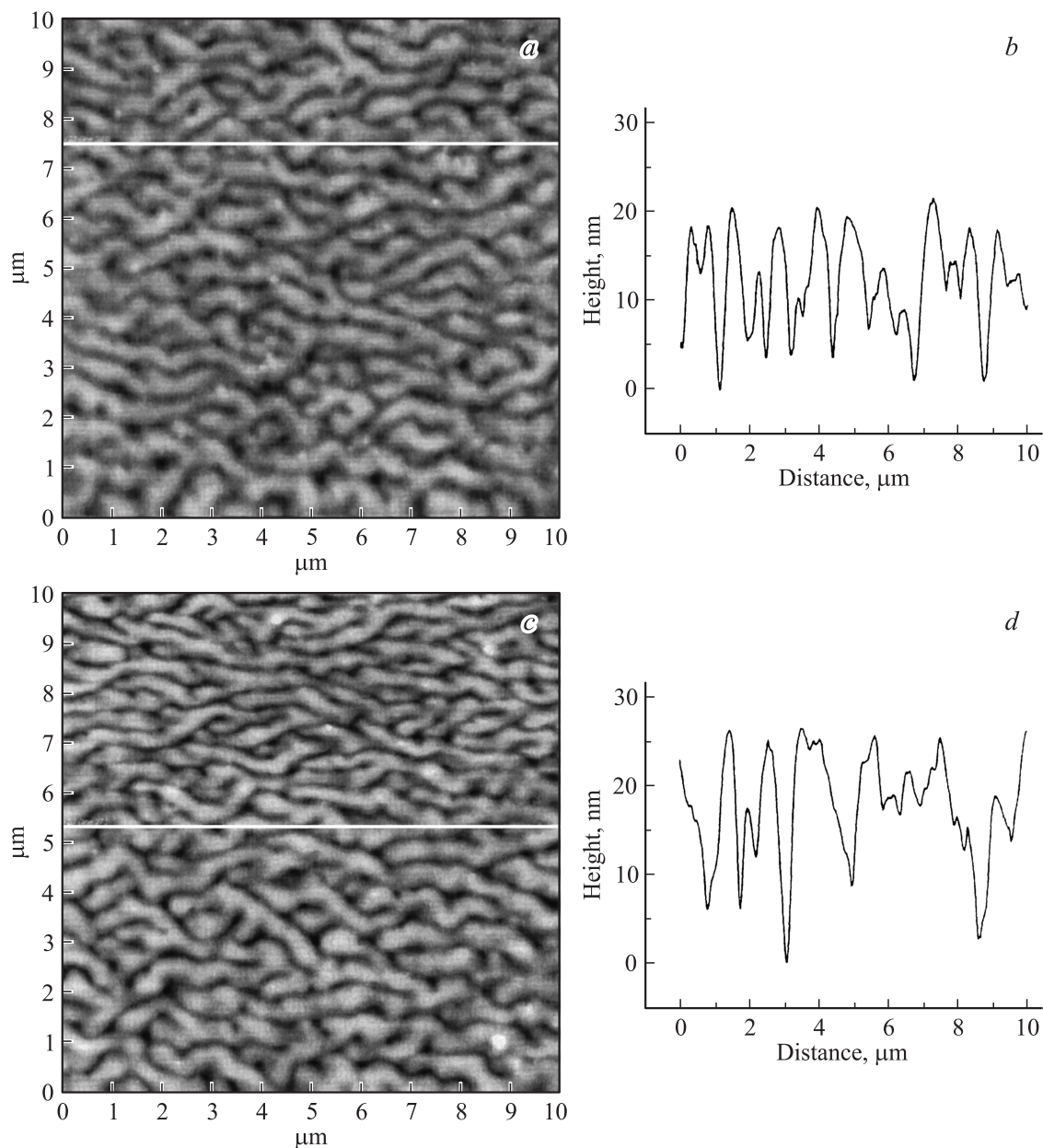


Рис. 1. Топографические АСМ-изображения (*a, c*) и высотные профили (*b, d*) поверхности слоя *n*-InN до (*a, b*) и после (*c, d*) измерений емкости контакта *n*-InN — электролит.

свидетельствует об увеличении плотности этих состояний с увеличением их энергии. Однако количественный анализ характеристики в этой области затруднен из-за необходимости учета квантово-размерных эффектов в аккумулирующем слое в условиях уменьшения ширины запрещенной зоны с увеличением концентрации носителей [1,6] и зависимости эффективной массы электронов от энергии [6], параметры которых в настоящее время точно не известны.

В настоящей работе мы более детально рассмотрим область вольт-фарадной характеристики вблизи напряжения плоских зон и начала обеднения, где квантово-размерные эффекты отсутствуют и сужение зон прене-

брежимо мало из-за относительно низкой концентрации свободных носителей.

Расчеты дифференциальной емкости исследованной системы проводились в одномерной модели структуры металл–диэлектрик–полупроводник (МДП), в которой состояния на границе раздела диэлектрик–полупроводник локализованы в слое толщиной $d_s = 0.1$ нм у поверхности полупроводника (рис. 4). В указанной области напряжений для вычисления плотности заряда в каждой точке полупроводника использовалась объемная плотность состояний в зоне проводимости. Диэлектрическая проницаемость InN ϵ_s полагалась равной 7.8 [7]. Так как концентрация электронов в объеме полупроводника

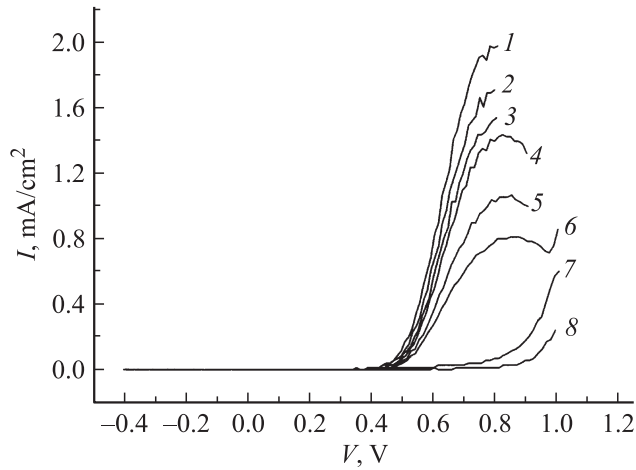


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики образца 2 при последовательном повторении измерений (1–8).

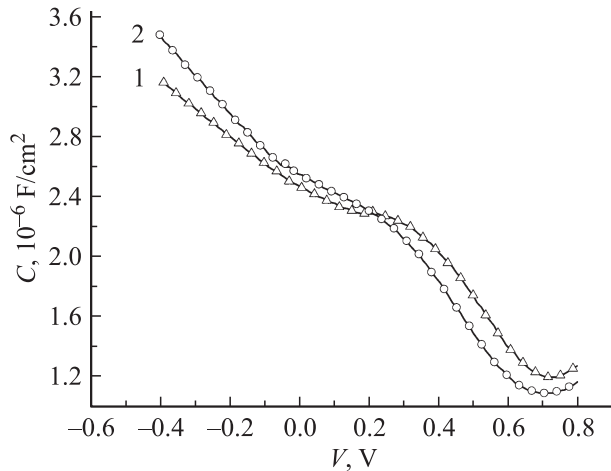


Рис. 3. Вольт-фарадные характеристики образцов 1 и 2 (номера образцов указаны).

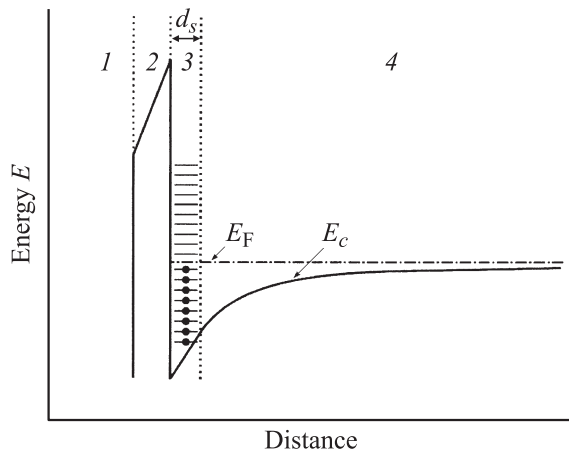


Рис. 4. Модель для расчета вольт-фарадных характеристик контакта *n*-InN–электролит: 1 — электролит, 2 — диэлектрический слой, 3 — слой поверхностных состояний, 4 — *n*-InN. E_c — дно зоны проводимости.

была относительно невелика, а расчеты проводились вблизи напряжения плоских зон и для области обеднения, согласно работе [6], эффективная масса в зоне проводимости m^* , принятая при расчетах, составляла $0.07m_e$ (m_e — масса свободного электрона).

Распределение плотности заряда и потенциала вычислялось путем численного решения уравнения Пуассона методом итераций [8]. При этом граничные условия равенства нулю напряженности и потенциала электрического поля задавались на расстоянии 50 нм от поверхности полупроводника, плотность ионизованных мелких доноров полагалась постоянной во всем объеме полупроводника. Вольт-фарадная характеристика, $C(V)$, для вырожденного полупроводника с аккумулярующим слоем, без поверхностных состояний, вычисленная при низких температурах указанным выше итерационным методом, была сопоставлена с точным аналитическим выражением, полученным в случае, когда температурным уширением распределения Ферми можно пренебречь:

$$C_{sc}(\Phi_0) = \frac{\epsilon_s \epsilon_0}{\sqrt{3}} \frac{1}{L_{TF}} \frac{1 - (1 - \Phi_0)^{3/2}}{[(2/5)(1 - \Phi_0)^{5/2} + \Phi_0 - (2/5)]^{1/2}}. \quad (1)$$

Здесь L_{TF} — длина экранирования Томаса–Ферми,

$$L_{TF} = \sqrt{\frac{2\epsilon_s \epsilon_0 E_F}{3nq^2}}, \quad (2)$$

где E_F — энергия Ферми, q — абсолютная величина заряда электрона, ϵ_0 — электрическая постоянная, Φ_0 — приведенный потенциал поверхности полупроводника,

$$\Phi_0 = qU_{s0}/E_F, \quad (3)$$

U_{s0} — разность потенциалов поверхности полупроводника и его квазинейтрального объема (величина изгиба зон на поверхности).

Такое сопоставление показало совпадение результатов вычислений в области применимости аналитического выражения ($\Phi_0 < 1$). Это означает, что принятая при численном моделировании толщина структуры, на которой задаются граничные условия, достаточна для получения правильного решения.

Для идеальной МДП структуры, как следует из численных расчетов, подобных проведенным в работе [4], область вблизи напряжения плоских зон соответствует напряжениям смещения вблизи минимума производной dC/dV (для концентраций электронов $(2-4) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в предположении об отсутствии поверхностных состояний напряжение плоских зон на 0.03–0.06 В меньше смещения, соответствующего минимуму на зависимости $dC/dV = f(V)$). С другой стороны, область смещений, соответствующих истощению, ограничивается при больших анодных потенциалах на полупроводнике *n*-типа проводимости началом перехода к инверсии, т.е.

к увеличению емкости с увеличением анодного потенциала.

Экспериментальные вольт-фарадные характеристики системы электролит—*n*-InN в диапазоне смещений $\sim (0-0.8)$ В действительно характеризуются указанными выше особенностями (рис. 5), т.е. качественно согласуются с характеристиками, которые могут быть описаны в рассмотренной выше классической модели.

Процедура аппроксимации экспериментальных данных расчетной зависимостью состояла в следующем. Сначала по положению минимума dC/dV на экспериментальной вольт-фарадной зависимости определялось возможное напряжение плоских зон. Затем без учета поверхностных состояний была вычислена дифференциальная емкость полупроводника (C_{sc}^0), соответствующая плоским зонам и известной концентрации электронов. Если влияние поверхностных состояний вблизи напряжения плоских зон незначительно, экспериментальное значение емкости в этой точке (C_{exp}^0) равно емкости последовательного соединения емкостей диэлектрика C_d и полупроводника:

$$1/C_{exp}^0 = 1/C_d + 1/C_{sc}^0. \quad (4)$$

Выражение (4) позволяет определить емкость слоя диэлектрика и, полагая ее не зависящей от напряжения, падающего на диэлектрике, вычислить емкость системы электролит—полупроводник при различных напряжениях смещения, используя описанную выше процедуру численного определения емкости. Оказалось, что полученная таким образом вольт-фарадная характеристика заметно отличается от экспериментальной в области обеднения (рис. 5). Подобные различия можно связать с перезарядкой состояний на границе раздела (поверхности полупроводника). В случае существования таких состояний емкость, связанная с их перезарядкой (C_{ss}), включена параллельно емкости слоя объемного заряда полупроводника (C_{sc}), т.е.

$$1/C_{exp} = 1/C_d + 1/(C_{sc} + C_{ss}). \quad (5)$$

Используя величину C_d , определенную выше, из экспериментальной кривой можно вычислить $(C_{sc} + C_{ss})$ при различных напряжениях смещения. Далее, считая в нулевом приближении, что введение поверхностных состояний не изменило потенциал поверхности полупроводника относительно его объема, можно получить оценку C_{ss} в этом приближении, используя значения C_{sc} , вычисленные без учета поверхностных состояний. С другой стороны,

$$C_{ss} = q^2 N_{ss}(E), \quad (6)$$

где $N_{ss}(E)$ — энергетическая плотность поверхностных состояний на единицу площади. Энергия, при которой определяется эта величина, задается положением уровня Ферми на поверхности полупроводника, т.е. величиной напряжения смещения V , и определяется при аппроксимации вольт-фарадной характеристики. Таким образом,

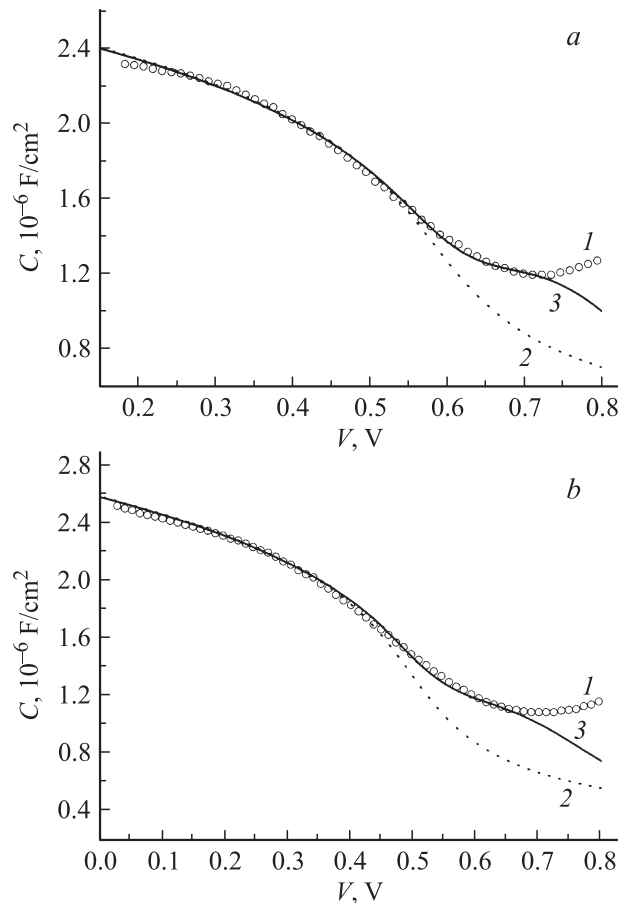


Рис. 5. Вольт-фарадные характеристики образцов 1 (а) и 2 (б) в области вблизи напряжения плоских зон и обеднения: 1 — эксперимент, 2 — аппроксимация без учета поверхностных состояний, 3 — аппроксимация с учетом поверхностных состояний.

оценка C_{ss} позволяет получить оценку $N_{ss}(E)$. Однако полученные при этом величины оказываются завышенными, поскольку указанная процедура не учитывает связанное с существованием поверхностных состояний уменьшение падения напряжения на полупроводнике (т.е. U_{s0}), которое вызывает увеличение значений C_{ss} при том же значении приложенного ко всей системе напряжения V . Поэтому дальнейшее улучшение согласия расчета и эксперимента достигалось за счет уменьшения величин $N_{ss}(E)$, вычисленных в нулевом приближении. При этом вид зависимости $N_{ss}(E)$ описывался функцией Гаусса. Подбор параметров этой функции позволял удовлетворительно описать экспериментальную зависимость $C_{exp}(V)$ в достаточно широком диапазоне напряжений смещения (рис. 5), охватывающем как область обеднения, так и область небольшой аккумуляции основных носителей, где квантово-размерные эффекты не сильно изменяют концентрацию свободных электронов в приповерхностном слое. В области еще большей аккумуляции, т.е. при небольших анодных напряжениях, как и следовало ожидать, экспериментальные значения

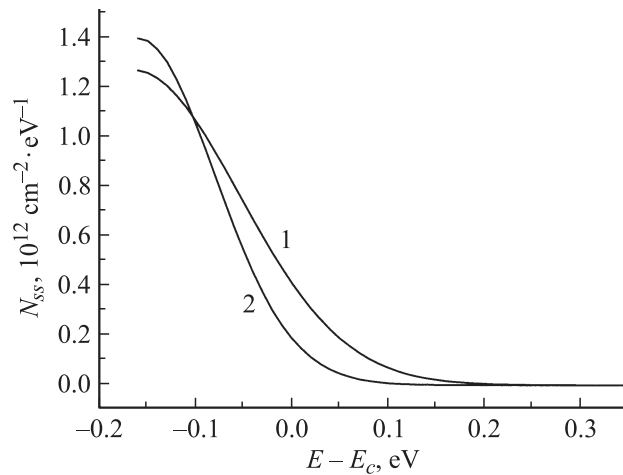


Рис. 6. Энергетический спектр поверхностных состояний образцов 1 и 2 (номера образцов указаны). E_c — энергия дна зоны проводимости.

емкости ниже расчетных (рис. 5), что вызвано уменьшением концентрации электронов в аккумулирующем слое вследствие размерного квантования, не учитываемого при вычислениях. Отклонения экспериментальных данных от расчета в области больших анодных напряжений могут быть связаны с появлением дырок в обедненной электронами приповерхностной области и началом перехода к инверсии, о которой свидетельствуют увеличение емкости и рост тока с увеличением смещения. Энергетический спектр поверхностных состояний, полученный в результате аппроксимации в диапазоне энергий, соответствующих разумному согласию расчета и эксперимента, представлен на рис. 6, а величины параметров функции Гаусса (энергетическое расстояние максимума функции от дна зоны проводимости E_{ss} , дисперсия σ и величина функции в максимуме $N_{ss \max}$) приведены в таблице.

Параметры функции Гаусса

Образец	n , 10^{18} см^{-3}	E_{ss} , эВ	σ , эВ	$N_{ss \max}$, $10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$
1	2.5	0.160	0.08	1.28
2	2.0	0.165	0.11	1.40

Следует отметить, что приведенные результаты получены в предположении о незначительном вкладе поверхностных состояний в емкость полупроводника в области вблизи напряжения плоских зон и поэтому, строго говоря, дают минимально возможную плотность этих состояний. Однако хорошее согласие расчетов и эксперимента в широком диапазоне изменения потенциала поверхности позволяет предположить, что указанное условие выполняется достаточно хорошо.

Таким образом, можно заключить, что вольт-фарадные характеристики системы электролит–*n*-InN в области вблизи напряжения плоских зон и обеднения свидетельствуют о существовании на границе раздела поверхностных состояний, энергетическое распределение которых может быть описано хвостом функции Гаусса. При этом максимум функции Гаусса лежит в диапазоне $(1.2-1.4) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$ и находится примерно на 0.16 эВ ниже дна зоны проводимости, а дисперсия составляет ~ 0.1 эВ. Вольт-фарадные характеристики в области аккумуляции также указывают на существование поверхностных состояний с энергетическими уровнями, лежащими на ~ 0.5 эВ выше дна зоны проводимости. Плотность этих состояний растет с увеличением энергии.

Авторы выражают благодарность В.Н. Жмерику за предоставление образцов *n*-InN для исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-02-01254) с использованием оборудования регионального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“.

Список литературы

- [1] J.W. Yim, R.E. Jones, K.M. Yu, J.W. Ager III, W. Walukiewicz, W.J. Schaff, J. Wu. *Phys. Rev. B*, **76**, 041 303(R) (2007).
- [2] S.V. Ivanov, T.V. Shubina, V.N. Jmerik, V.A. Vekshin, P.S. Kop'ev, B. Monemar. *J. Cryst. Growth*, **269**, 1 (2004).
- [3] A. Denisenko, C. Pietzka, A. Chuvilin, U. Kaiser, H. Lu, W.J. Schaff, E. Kohn. *J. Appl. Phys.*, **105**, 033 702 (2009).
- [4] А.А. Гуткин, М.Э. Рудинский, П.Н. Брунков. *Нанопизика и нанозлектроника. Сб. тр. XIII Межд. симп. (Ин-т физики микроструктур РАН, Н. Новгород, 2009) т. 2, с. 324.*
- [5] X. Wang, S.-B. Che, Y. Ishitany, A. Yoshikawa. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 242 111 (2007).
- [6] J. Wu, W. Walukiewicz, W. Shan, K.M. Yu, J.W. Ager III, E.E. Haller, H. Lu, W.J. Schaff. *Phys. Rev. B*, **66**, 201 403 (2002).
- [7] R. Goldman, P. Schley, M. Roppischer. In: *Indium Nitride and Related Alloys*, ed. by T.D. Veal, C.F. McConville, W.J. Schaff (CRC Press, 2010).
- [8] П.Н. Брунков, А.А. Суворов, Н.А. Берг, А.Р. Ковш, А.Е. Жуков, А.Ю. Егоров, В.М. Устинов, А.Ф. Цацульников, Н.Н. Леденцов, П.С. Копьев, С.Г. Конников, Л. Ивс, П.С. Майн. *ФТП*, **32**, 1229 (1998).

Редактор Л.В. Шаронова

Capacitance—voltage characteristics of an electrolyte—*n*-InN system and electronic states on the interface

V.E. Rudinsky, A.A. Gutkin, P.N. Brunkov

Ioffe Physicotechnical Institute
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The dependence of differential capacitance of the degenerated *n*-InN—electrolyte system was measured as a function of voltage bias at the probing frequency of 300 Hz. Quantitative analyses of the characteristics was carried out on the base of one-dimensional model of the metal—dielectric—semiconductor structure in the bias voltage range near the flat band voltage and the depletion. It was shown that in this voltage range the capacitance is influenced by electronic states on the interface. The density and energy distribution of the states were estimated. The shape of the capacitance—voltage dependence in the accumulation range also indicates existence of interface states, energies of which lie a few tenth of eV above the bottom of the conduction band. The density of the states goes up with increasing the energy.